

#2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/10475

19.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

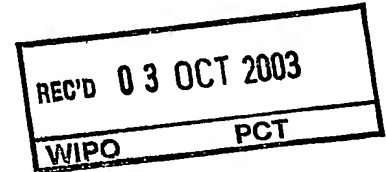
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-199716

[ST. 10/C]: [JP 2003-199716]

出願人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

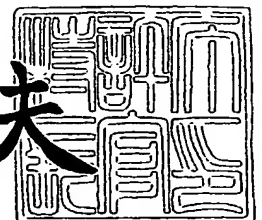


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P5977

【提出日】 平成15年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/35

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 笹田 信也

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 小林 幸哉

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 田口 眞也

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 城後 俊輔

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 家永 昌明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-241288

【出願日】 平成14年 8月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解液

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機極性溶媒（C）、並びにカルボン酸（A0）および／またはカルボン酸塩（B）からなる電解液であって、該カルボン酸アニオン（A）とアルミニウムイオンのイオン結合物（D）のC A C h e システムのMM3／PM3法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下、 -500 kcal/mol 以上であることを特徴とする電解液。

【請求項2】 上記カルボン酸アニオン（A）のファンデアワールス体積が 190 \AA^3 以上 500 \AA^3 以下である請求項1に記載の電解液。

【請求項3】 F e d o r s 法によって計算した上記カルボン酸アニオン（A）の溶解性パラメーターと上記有機極性溶媒（C）の溶解性パラメーターとの差の絶対値が4以上9以下である請求項1または2に記載の電解液。

【請求項4】 上記カルボン酸アニオン（A）のC A C h e システムのMM3／PM3法で計算した（A）の分子における最高被占軌道電子密度の最大値が0以上0.5以下である請求項1～3のいずれかに記載の電解液。

【請求項5】 上記カルボン酸アニオン（A）が2級ジカルボン酸ジアニオンである請求項1～4のいずれかに記載の電解液。

【請求項6】 上記カルボン酸アニオン（A）が下記一般式（1）、または（2）で示される請求項1～5のいずれかに記載の電解液。

【化1】



[Xは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していても良い。R₁、R₂は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2以上10以下の1価の炭化水素基であって、R₁、R₂が異なっているか、或いはR₁、R₂は炭素数2以上10以下のエーテル結合を有する1価の炭化水素基であって、R₁、R₂は同一であっても異な

っていても良い。]

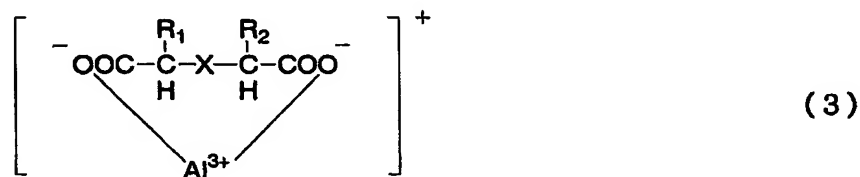
【化2】



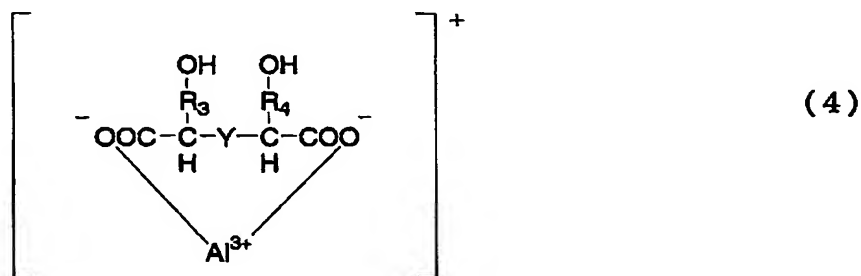
[Yは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよい。R₃、R₄は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の2価の炭素数2以上10以下の炭化水素基であってエーテル結合を有していてもよい。R₃、R₄は同一であっても異なってもよい。]

【請求項7】 上記カルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)が下記一般式(3)、または(4)で示される請求項1～6のいずれかに記載の電解液。

【化3】



【化4】



[X、YおよびR₁、R₂、R₃、R₄は一般式(1)、または(2)で示される基である。]

【請求項8】 上記カルボン酸塩(B)がアンモニウム塩および／またはアミン塩である請求項1～7のいずれかに記載の電解液。

【請求項 9】 上記有機極性溶媒 (C) がエチレングリコールである請求項 1～8 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 10】 電解コンデンサに用いることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液に関するものであり、さらに詳しくは、電解コンデンサに使用する電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年コンデンサが使用される周辺の省スペース化に伴い、コンデンサの小型化が可能となる高い火花電圧を発現する電解液が要望されている。これに対し、第 2 級および／または第 3 級のカルボキシル基を合計で 2 個以上有する分子量 260 以上のポリカルボン酸（例えば特許文献 1 参照）等を用いる電解液が提案されている。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 1-103821 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

火花電圧を高くするために、従来は、電解液中のアニオン成分の分子量つまりはファンデアワールス体積を大きくする、またはエチレングリコール等の添加剤を用いる手法がとられてきた。しかしながら、いずれも相反して比電導度が低下する。

本発明の課題は、比電導度を低下させることなく火花電圧が高い電解液を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

通常、火花電圧は電解液中のアニオン成分のファンデアワールス体積と強い相関を有しファンデアワールス体積が大きくなれば、火花電圧は高くなる。一方、比電導度はアニオン成分のファンデアワールス体積が大きくなるに従って低下する傾向にある。しかしながら、分子の構造によって同等のファンデアワールス体積、同等の比電導度であっても火花電圧がことなる場合がある。本発明者らは、ここにアニオン成分のファンデアワールス体積以外に火花電圧に対する比電導度と相反しない第2の因子があると考え鋭意検討した。その結果、カルボン酸アニオンとアルミニウムイオンのイオン結合物のC A C h e システムのMM3/P M3法で計算した水中での生成エネルギーがこの因子であることをつきとめ本発明に到達した。すなわち本発明は、有機極性溶媒 (C)、並びにカルボン酸 (A0) および/またはカルボン酸塩 (B) からなる電解液であって、該カルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) のC A C h e システムのMM3/P M3法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下、 -500 kcal/mol 以上であることを特徴とする電解液である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の電解液はカルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンの配位結合物 (D) のC A C h e システムのMM3/P M3法で計算した水中での生成エネルギーが通常 -250 kcal/mol 以下であり、好ましくは -300 kcal/mol 以下、さらに好ましくは -350 kcal/mol 以下であり、通常 -500 kcal/mol 以上、好ましくは -450 kcal/mol 以上である。

該生成エネルギーが -250 kcal/mol を越える、または -500 kcal/mol 未満であると、火花電圧向上に対する効果が小さい。(A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の生成エネルギーが小さいためカルボン酸アニオンのファンデアワールス体積を大きくすることなく火花電圧を高くできる。従って比電導度、火花電圧が共に高い電解液となる。火花電圧が高くなる理由

は、明確ではないが (D) の形成によりアルミニウムイオンの電解液中への拡散を抑制でき、化成皮膜欠損部の修復が効率よくおこなわれるためであると推測する。

生成エネルギーは、富士通株式会社製ソフト「C A C h e 4. 4」を用いて D の構造を入力し、M M 3 / P M 3 法の計算法を選択して計算することができる。

カルボン酸アニオン (A) がジカルボン酸である場合、アルミニウムイオンに配位しやすくなり生成エネルギーが低下し、好ましい。

本発明において使用するカルボン酸アニオン (A) は C A C h e システムの M M 3 / P M 3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であるアルミニウムイオンとのイオン結合物 (D) を形成するものである。

本発明においてアルミニウムイオンとは、3価のカチオン Al^{3+} をいうものとする。

【0007】

(A) のファンデアワールス体積は希望の火花電圧、比電導度に対応して適切な範囲のものを使用することができるが、 100 V を超える中高圧級コンデンサに適した電解液を得るという観点から、 190 \AA^3 以上が好ましく、 250 \AA^3 以上がさらに好ましく、また、 500 \AA^3 以下が好ましく、 400 \AA^3 以下がさらに好ましい。ここでのファンデアワールス体積は、C A C h e システムで計算された等電荷密度である。

【0008】

F e d o r s 法によって計算した (A) の溶解性パラメーター (以下 S P 値と略記) と (C) の S P 値との差の絶対値は電解質の溶媒溶解性の観点から、4 以上が好ましく、9 以下が好ましく、8 以下がさらに好ましい。

【0009】

F e d o r s 法によって計算した (A) の S P 値は、「P o l y m e r E n g i n e e r i n g a n d S c i e n c e, V o l. 14, N o. 2, p 1

47～154（1974）」記載の方法により計算される値である。すなわち S P 値 δ （25℃）は次式により与えられる。

【数1】

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right)^{1/2}$$

ここに、 ΔE 、 V ：それぞれ凝集エネルギー密度、モル体積。

Δe_i 、 Δv_i ：それぞれ原子または原子団の蒸発エネルギー、モル体積。

但し、 $T_g > 25^\circ\text{C}$ の樹脂についてはモル体積に次の値が加算される。

$n < 3$ のとき、 $+\Delta v_i = 4n$

$n \geq 3$ のとき、 $+\Delta v_i = 2n$

n ：ポリマーの最少繰返し単位中の主鎖骨格原子の数。

【0010】

本発明において使用するカルボン酸アニオン（A）は、C A C h e システムの MM3／PM3 法で計算した（A）の分子における最高被占軌道電子密度の最大値が、電圧印加時および熱履歴時の分子切断の安定性の観点から、0 以上が好ましく、0.5 以下が好ましく、0.3 以下がさらに好ましい。

この領域において、（A）は電気的、および熱的エネルギーによる分子切断等を生じにくい。

【0011】

（A）は、溶媒とのエステル化反応を抑制でき、高温（100℃～180℃）での比電導度低下が小さいという観点から、2級ジカルボン酸ジアニオンであることがさらに好ましい。2級ジカルボン酸である場合、カルボキシル基に対して α 位に置換基を有するので、立体障害が大きいためである。

【0012】

（A）は、下記一般式（1）で示されるもの（A1）、下記一般式（2）で示

されるもの (A2) であり、(A1)、(A2) のなかでエーテル結合を有するジカルボン酸ジアニオン、ヒドロキシル基を有するジカルボン酸ジアニオン、および側鎖が非対称のジカルボン酸ジアニオンが好ましい。

【0013】

【化5】



【0014】

【化6】



【0015】

Xは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であり、高い比電導度と火花電圧の両立の観点から炭素数は2以上が好ましく、4以上がさらに好ましく、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。Xはエーテル結合を有していてもよい。Xとしては例えばエチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-\text{O}[\text{CH}_2]_n-\text{O}-$ (nは1~10) で示される基、 $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{O}-$ で示される基、ポリオキシアルキレン基 (重合度2~4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基) 等が挙げられる。この内、特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ポリオキシアルキレン基である。

R₁、R₂は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数2以上10以下の1価の炭化水素基であり、R₁、R₂が異なっているか、或いはR₁、R₂は炭素数2以上10以下のエーテル結合を有する1価の炭化水素基であって、R₁、R₂

は同一であっても異なっても良い。R₁、R₂としては例えば、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、メチルポリオキシアルキレン基（重合度2～4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基）、フェニルポリオキシアルキレン基（重合度2～4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基）等が挙げられる。この内、特に好ましいのは溶剤への溶解性と耐電圧の向上を両立する観点から、イソプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基でR₁、R₂が異なっているか、メチルポリオキシアルキレン基、フェニルポリオキシアルキレン基である。

【0016】

Yは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であり、高い比電導度と火花電圧の両立の観点から炭素数は2以上が好ましく、4以上がさらに好ましく、10以下が好ましく、さらに好ましくは8以下が好ましく、エーテル結合を有していてもよい。Yとしては例えばエチレン基、プロレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-O[CH_2CH_2]_n-O-$ （nは1～5）で示される基、 $-O[C_6H_5]-O-$ で示される基、ポリオキシアルキレン基（重合度2～4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基）等が挙げられる。この内、特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ポリオキシアルキレン基である。

R₃、R₄は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上10以下の2価の炭化水素基であり、エーテル結合を有していてもよい。R₃、R₄は同一であっても異なっても良い。R₃、R₄としては、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、 $-[OCH_2CH_2]_n-$ （nは1～4）で示される基、 $-[OCH_2CH_2(CH_3)]_n-$ （nは1～3）で示される基等が挙げられる。特に好ましいのはヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基である。

【0017】

上記カルボン酸アニオン (A1) の製法としては、例えば、The Journal of Organic Chemistry、24, 54 (1959) に記載される手法を用いて、アクリル酸エステルと過酸化水素から得られるエチレンキサイド環を有するカルボン酸エステルを、直鎖および／または分岐を有する飽和および／または不飽和であってエーテル結合を有していても良い炭素数1以上10以下のジオールと反応させ、次いで、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを反応させた後、常法でケン化して得る方法、ポリエチレングリコールに塩化P-ートルエンスルホンルを反応させた後、炭素数6～17のメチルポリエチレンマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付加反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法をあげることができる。

【0018】

上記カルボン酸アニオン (A2) の製法として、例えば、1、6-ジクロロヘキサンに重合度1～4のポリオキシエチレンマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付加反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法を挙げることができる。

また、(A2) は、例えば、ポリエチレングリコールに塩化p-ートルエンスルホンルを反応させた後、炭素数6～17のアルキルマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付置換反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法で得ることもできる。

【0019】

カルボン酸 (A0) は対応するカルボン酸アニオン (A) にプロトンが付加したものである。カルボン酸 (A0) として好ましいものは、溶媒分子との反応性と溶媒溶解性の観点から2級ジカルボン酸であり、特に好ましいのは分子内にヒドロキシル基やエーテル結合などの親水基を持つ2級ジカルボン酸である。具体

的には、上記で示した一般式(1)で示されるもの(A1)、一般式(2)で示されるもの(A2)にプロトンが付加したものである。

【0020】

カルボン酸塩(B)としては例えば、カルボン酸(A0)のアンモニウム塩、およびアミン塩が挙げられる。

アミン塩を構成するアミン(塩基)の例としては、1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン等)、3級アミン[トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7等]が挙げられる。これらのうちで好ましいのはアンモニウム塩及びトリエチルアミン塩であり、特に好ましいのはアンモニウム塩である。

【0021】

塩を形成する(A)のカルボキシレート基と(B)のアンモニウム基のモル比は(1:2)~(1:0.5)が好ましく、さらに好ましくは(1:1.2)~(1:0.8)である。

【0022】

本発明の電解コンデンサ用電解液として使用する有機極性溶媒(C)としては、アルコール類、エーテル類、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、カーボネート類およびその他の有機極性溶媒の1種または2種以上が挙げられる。

(C)の具体例としては以下のものが挙げられる。

①アルコール類；

1価アルコール；炭素数1~6の1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど)、炭素数7以上の1価アルコール(ベンジルアルコール、オクタノールなど)、

2価アルコール；炭素数1～6の2価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど）、炭素数7以上の2価アルコール（オクチレングリコールなど）、

3価アルコール；炭素数1～6の3価アルコール（グリセリンなど）、

4価から6価またはそれ以上のアルコール；炭素数1～6の4価から6価またはそれ以上のアルコール（ヘキシトールなど）、

②エーテル類；

モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど）、ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）など。

③アミド類；

ホルムアミド類（N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなど）、アセトアミド類（N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなど）、プロピオンアミド類（N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミドなど）、オキサゾリジノン類（N-メチル-2-オキサゾリジノン、3，5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど）。

④ラクトン類；

α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

⑤ニトリル類；

アセトニトリル、アクリロニトリルなど。

⑥カーボネート類；

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。

⑦その他の有機極性溶剤；

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなど。

上記の中で、炭素数1～6の2価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど）が好ましく、エチレングリコールがさらに好ましい。

【0023】

(C)の重量は、電解液合計重量に対して、5～95重量%であることが好ましく、30～95重量%であることがさらに好ましく、60～95重量%であることが最も好ましい。

【0024】

電解コンデンサ用電解液として使用する溶媒としては、必要により、上記有機極性溶媒(C)に非極性溶媒、例えば芳香族系溶剤（トルエン、キシレンなど）、パラフィン系溶剤（ノルマルパラフィン、イソパラフィン）などを併用することが出来る。

上記非極性溶媒の含量は、電解液合計重量に対して20重量%以下であることが好ましい。

電解コンデンサ用電解液は必要により、水を含有させることが出来る。その含有量は、電解液の合計重量に対して10重量%以下である。

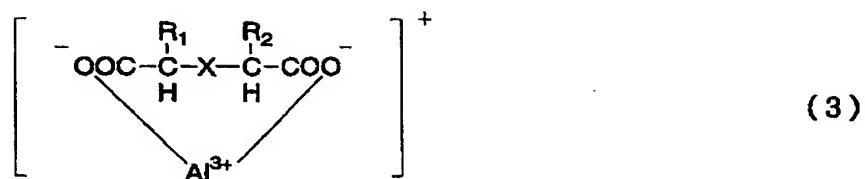
【0025】

カルボン酸アニオン(A)とアルミニウムイオンのイオン結合物(D)は、下記一般式(3)、(4)で示されるものが特に好ましい。

上記(D)は、(D)の水中での生成エネルギーを計算するための仮想上の化合物である。有機極性溶媒(C)中に溶解したカルボン酸(A0)および／またはカルボン酸塩(B)は、電解コンデンサにおいて、アルミニウムと反応しアルミニウムイオンのイオン結合物(D)を生成しているものと考えられる。

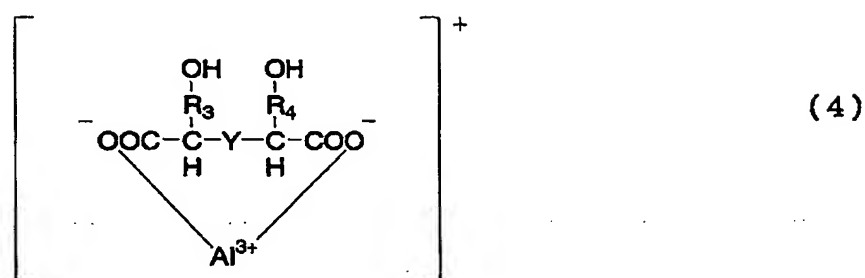
【0026】

【化7】



【0027】

【化8】



【0028】

カルボン酸 (A0) および／またはカルボン酸塩 (B) の合計重量は、電解液合計重量に対して1～70重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがさらに好ましい。

【0029】

本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。

該添加剤としては、リン酸誘導体 (例えば、リン酸、リン酸エステルなど)、ホウ酸誘導体 (例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類 [マンニット、ソルビットなど] との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール [エチレングリコール、グリセリンなど] との錯化合物など)、ニトロ化合物 (例えば、o-ニトロ安息香酸、p-ニ

トロ安息香酸、*m*-ニトロ安息香酸、*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールなど)などを挙げることができる。

また必要に応じ、化成性の向上や、比電導度のさらなる向上の目的で、1級カルボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸等を少量混合することが出来る。混合できるものとしては、アジピン酸、アゼライン酸、1,6デカンジカルボン酸、2-ブチルヘキサン二酸、安息香酸等が挙げられる。

上記添加剤の合計添加量は、(A0)と(B)の合計重量に基づいて、10重量%以下が好ましい。

【0030】

本発明の電解液のpHは3～12が好ましく、さらに好ましくは5～10である。

ポリカルボン酸の塩(B)を製造する際は、電解液のpHがこの範囲となるような条件が選択される。なお該電解液のpHは電解液原液の25℃の分析値である。

【0031】

本発明における電解液は、電解コンデンサに用いられ、好ましくは、火花電圧100V以上の中高圧級用電解コンデンサに用いられる。

【0032】

【実施例】

次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

製造例1

[エポキシ環を有するカルボン酸エステルの製造]

精留塔を設置した2 L 4つ口フラスコにアクリル酸メチル344 g (4 mol) と30%過酸化水素水478 g (4.2 mol) とタングステン酸ナトリウム23.2 gを仕込み、攪拌下、70℃で2時間反応させた。次いで精留を行い下式で示される(E-1) 285.6 gを得た。

【0034】

【化9】



(E-1)

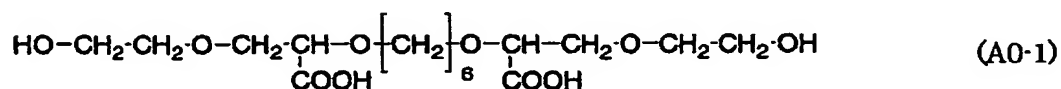
【0035】

実施例1

1 Lオートクレーブに1,6-ヘキサジオール118 g (1 mol) と三フッ化ホウ素12.1 gを入れ、65℃に昇温した後、上記の(E-1) 210.1 g (2.06 mol) を8時間かけて滴下し、ついでエチレンオキサイド90.6 g (2.06 mol) を8時間かけて滴下した。反応物をエチルエーテルで抽出した後、10 N水酸化カリウムついで6 N塩酸で処理し、実施例1の下式で示されるジカルボン酸(A0-1) 170.4 gを得た。得られた(A0-1) 18.36 g (0.05 mol) をエチレングリコール80 gに溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液(B-1) 100 gを得た。

【0036】

【化10】



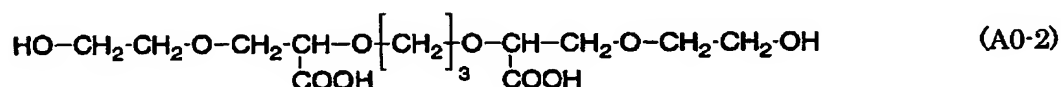
【0037】

実施例 2

実施例 1 の 1, 6-ヘキサンジオールのかわりに 1, 3-プロパンジオール 76 g を用い、エチレンオキシドの滴下量を 135.9 (3.09 mol) としエチレンオキシドの滴下時間を 12 時間とする以外は実施例 1 と同じように実施して実施例 2 の下式で示されるジカルボン酸 (A0-2) 160.3 g を得た。得られた (A0-2) 18.18 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-2) 100 g を得た。

【0038】

【化 11】



【0039】

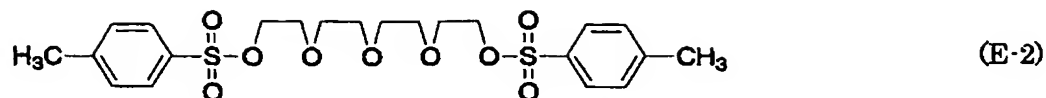
製造例 2

[テトラエチレングリコールのジトシル化物の製造]

3 L 4 口フラスコにテトラエチレングリコール 193.2 g (1 mol) とドライピリジン 900 ml を仕込み、塩化 p-トルエンスルホン酸をドライトルエン 600 ml に溶解せしめた液を攪拌下、フラスコ内容物の温度が 10℃ 以下を保つようにしながら滴下した後、4 hr 反応させ、さらに室温で 12 hr 熟成した。反応物をトルエンで抽出し、抽出液を 1 N の塩酸、ついで 10% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、トルエンをトッピングして、下式で示される (E-2) 300 g を得た。

【0040】

【化12】



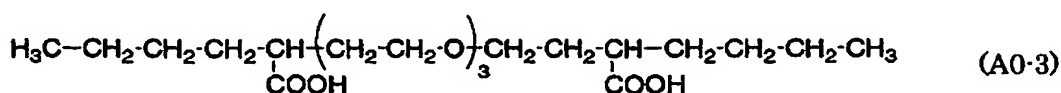
【0041】

実施例3

3 L 4つ口フラスコで、n-ブチルマロン酸ジエチル 216.3 g をドライベンゼン 700 ml に溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド 68.5 g をドライエタノール 60 ml 中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で15分間反応させた。その反応液に、上記の (E-2) 239.3 g をドライベンゼン 300 ml に溶解した溶液を2時間かけて滴下し、加熱還流下で12時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10 N 水酸化カリウムついで6 N 塩酸で処理し、エチルエーテルをトッピングしてテトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例3の下式で示されるジカルボン酸 (A0-3) を得た。得られた (A0-3) 18.33 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-3) 100 g を得た。

【0042】

【化13】



【0043】

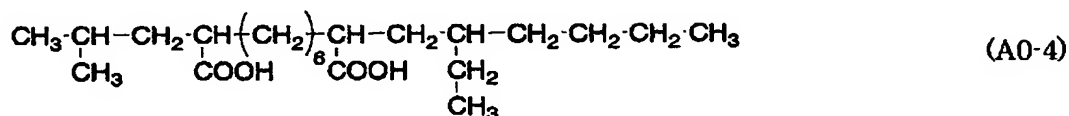
実施例4

2個の1 L 4つ口フラスコでそれぞれ2-エチルヘキシルマロン酸ジエチル 2

86. 5 g と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 256.8 g および、イソプロピルマロン酸ジエチル 224.1 g と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 249.4 g を過熱攪拌した。さらに 2 L 4 つ口フラスコ中のジクロロヘキサン 171.8 g に対し、上記のマロン酸誘導体とナトリウムメトキシドメタノール溶液の混合物を全量添加し、加熱還流下で 22 時間反応させた。反応物をトルエンで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例 4 の下式で示されるジカルボン酸 (A0-4) を得た。得られた (A0-4) 18.31 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-4) 100 g を得た。

【0044】

【化14】



【0045】

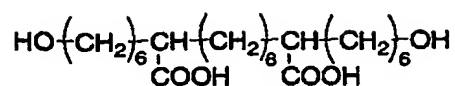
実施例 5

3 L 4 つ口フラスコで、1-ヒドロキシヘキシルマロン酸ジエチル 383.9 g と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 331.2 g の混合物を加熱攪拌した。その混合液にジクロロヘキサン 114.5 g を添加し、加熱還流下で 17 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例 5 の下式で示されるジカルボン酸 (A0-5) を得た。得られた (A0-5) 18.43 (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B

ー 5) 100 g を得た。

【0046】

【化15】



(A0-5)

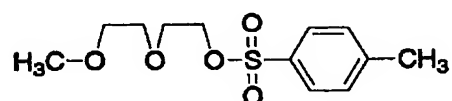
【0047】

製造例 3

ジエチレングリコールモノメチルエーテルのトシル化物 (E-3) [下式 (E-3) で示されるもの] を *in situ* で合成した。3 L 4 口フラスコで、マロン酸ジエチル 610.6 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 1500.2 g の混合物を加熱攪拌し、その混合液に上記の (E-3) のトルエン溶液を滴下した。加熱還流下で 9 時間反応させ、反応物を酢酸エチルで抽出し、脱溶媒後下式で示されるマロン酸ジエチル誘導体 (E-4) を得た。

【0048】

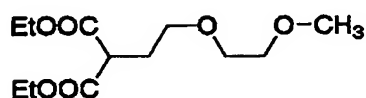
【化16】



(E-3)

【0049】

【化17】



(E-4)

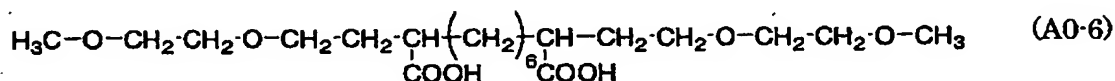
【0050】

実施例 6

2 L 4つ口フラスコで、上記の (E-4) 432.3 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 421.0 g の混合物を加熱撹拌した。その混合液にジクロロヘキサン 115.1 g を滴下し、加熱還流下で 36 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例 6 の下式で示されるジカルボン酸 (A0-6) を得た。得られた (A0-6) 18.45 g (0.05 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-6) 100 g を得た。

【0051】

【化 18】

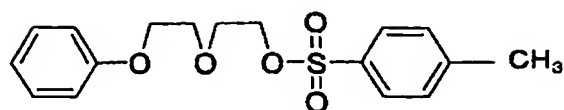


製造例 4

ジエチレングリコールモノフェニルエーテルのトシル化物 (E-5) [下式 (E-5) で示されるもの] を *in situ* で合成した。3 L 4つ口フラスコで、マロン酸ジエチル 610.6 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 1500.2 g の混合物を加熱撹拌し、その混合液に上記の (E-5) のトルエン溶液を滴下した。加熱還流下で 9 時間反応させ、反応物を酢酸エチルで抽出し、脱溶媒後下式で示されるマロン酸ジエチル誘導体 (E-6) を得た。

【0052】

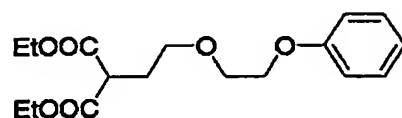
【化19】



(E-5)

【0053】

【化20】



(E-6)

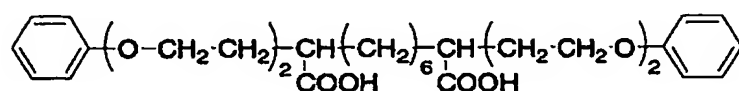
【0054】

実施例7

2 L 4つ口フラスコで、上記の (E-6) 534.6 g と 20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 421.0 g の混合物を加熱撹拌した。その混合液にジクロロヘキサン 115.1 g を滴下し、加熱還流下で 36 時間反応させた。反応物を酢酸エチルで抽出し、10 N 水酸化カリウム水溶液ついで 6 N 塩酸で処理し、脱溶媒後テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例7の下式で示されるジカルボン酸 (A0-7) を得た。得られた (A0-7) 18.79 (0.04 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-7) 100 g を得た。

【0055】

【化21】



(A0-7)

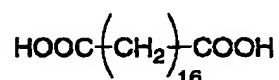
【0056】

比較例 1

下式で示される n-オクタデカンジカルボン酸 [東京化成 (株) 製] (A0-8') 18.04 (0.06 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-8') 100 g を得た。

【0057】

【化22】



(A0-8')

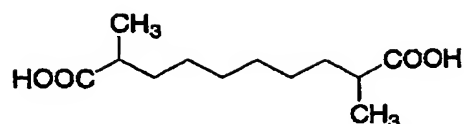
【0058】

比較例 2

メチルマロン酸ジエチル 216.3 g をドライベンゼン 700 ml に溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド 68.5 g をドライエタノール 60 ml 中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で 15 分間反応させた。その反応液に、1,6-ジブロモヘキサン 116.2 g をドライベンゼン 190 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。加熱還流下で 12 時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10 N 水酸化カリウムついで 6 N 塩酸で処理し、テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸し、下式し示す 2,9-ジメチルセバシン酸 (A0-9') を得た。得られた (A0-9') 17.42 (0.08 mol) をエチレングリコール 80 g に溶解せしめ、アンモニアガスをパージし、中性になった時点でパージをやめ、ジカルボン酸アンモニウム塩溶液 (B-9') 100 g を得た。

【0059】

【化 2 3】



(A0-9)

【0060】

上記実施例及び比較例について、C A C h e システムのMM3 / PM3 法でカルボン酸アニオン (A) のファンデアワールス体積を計算し、その結果を表1に示した。

【0061】

F e d o r s 法によって計算した (A) の溶解性パラメーターと有機極性溶媒 (C) の溶解性パラメーターおよび (A) と (C) の差の絶対値を表1に示した。

【0062】

C A C h e システムのMM3 / PM3 法で計算した (A) の分子における最高被占軌道電子密度の最大値を表1に示した。

【0063】

カルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の C A C h e システムのMM3 / PM3 法で計算した生成エネルギーを表1に示した。

【0064】

実施例1～7の電解液 [(B-1) ～ (B-7)] および比較例1～2の電解液 [(B-8') ～ (B-9')] を用い、以下の測定方法で比電導度、火花電圧を測定し、その結果を表1に示した。

比電導度：東亜電波工業株式会社製電導度計CM-40Sを用い、30℃での比

電導度を測定した。

火花電圧：10 cm²の高圧用化成エッチングアルミ箔を用い、定電流法（2 mA）を負荷したときの電解液の放電電圧を測定した。

【0065】

【表1】

	(A)の 77°デブリ-ル入体積 (A ³)	(A)の 溶解度 パルク $(\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2})$	(C)の溶解度 パルク $(\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2})$	(A)と(C)の差の 絶対値 $(\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2})$	(A)の最高被占 軌道密度の最大値	(D)の生成 I値 (kcal/mol)	比電導度 (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例1	230.6	12.8	17.8	5.0	0.16	-393.3	1.4	508
実施例2	193.5	13.5	17.8	4.3	0.17	-434.1	1.4	509
実施例3	278.2	10.0	17.8	7.8	0.32	-273.8	1.3	504
実施例4	264.9	9.6	17.8	8.2	0.08	-262.2	0.9	538
実施例5	286.8	11.7	17.8	6.1	0.13	-302.2	1.1	516
実施例6	274.6	10.0	17.8	7.8	0.16	-264.2	1.0	510
実施例7	262.8	10.6	17.8	7.2	0.16	-305.5	1.0	578
比較例1	228.9	10.1	17.8	7.7	0.11	-216.0	0.9	476
比較例2	154.5	10.5	17.8	7.3	0.04	-184.0	1.3	436

【0066】

表1から明らかなように本発明の実施例1～7の電解液は、比較例1～2の電解液と比較して火花電圧が高い。

【0067】

【発明の効果】

以上のように、本発明の電解コンデンサ用電解液は、比電導度を低下させることなく火花電圧が高いため、特にこの電解液を中高圧級電解コンデンサに用いれば、コンデンサを設置する周辺の省スペース化、高信頼化が可能となるもので、工業的価値の大なるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解コンデンサの高火花電圧化が図れ、比電導度と火花電圧が共に高い中高圧級電解コンデンサ用電解液の提供を目的とする。

【解決手段】

有機極性溶媒（C）、並びにカルボン酸アニオン（A）および／またはその塩（B）を溶解させてなる電解液において、（A）とアルミニウムイオンのイオン結合物（D）のC A C h e システムのMM3 / P M 3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であることを特徴とする電解コンデンサ用電解液を使用する。

【選択図】 なし

特願 2003-199716

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社